

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 356 286**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 19350**

(54) Compositions destinées à des applications électrochimiques et électrodes qui en sont formées.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). H 01 M 4/04.

(22) Date de dépôt ..... 25 juin 1976, à 13 h 59 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. - «Listes» n. 3 du 20-1-1978.

(71) Déposant : AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE, résidant en  
France.

(72) Invention de : Jean-Paul Brenet, Hoan Nguyen Cong, Marc Beley et Pierre Chartier.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Etablissement public dit : Agence Nationale de Valorisation de la Recherche,  
13, rue Madeleine-Michelis, 92522 Neuilly-sur-Seine.

La présente invention se rapporte à des compositions destinées à des applications électrochimiques, notamment à des applications dans le domaine de l'électrocatalyse, de l'électrosynthèse et de l'électrolyse ainsi que pour la réalisation d'électrodes en particulier pour générateurs électrochimiques. Elle se rapporte également à des électrodes contenant de telles compositions, ces électrodes étant en particulier employées dans l'électrocatalyse, l'électrolyse et l'électrosynthèse ainsi que dans des générateurs électrochimiques primaires (piles) ou secondaires (accumulateurs) et des piles à combustibles. Une application particulièrement visée par la présente invention réside dans l'emploi de ladite composition pour la réduction de l'oxygène dans des piles à combustibles dont la cathode est notamment formée de ladite composition.

On emploie couramment à de telles fins des métaux tels le platine ou l'argent qui assurent une densité de courant par unité de surface convenable pour les applications précitées. Ces métaux présentent en fait l'inconvénient d'être coûteux et, en outre, dans le cas de l'argent, l'inconvénient de ne pouvoir être employé qu'en association avec un milieu dont le pH est alcalin, ce qui en limite très fortement l'emploi.

Aussi le besoin s'est-il fait ressentir de disposer d'un matériau, ou composition, permettant l'obtention d'électrodes présentant une densité de courant par unité de surface convenable, c'est-à-dire de l'ordre de celle présentée par les électrodes de platine ou d'argent, présentant un prix de revient plus faible et qui de plus puissent être employées dans toutes les conditions opératoires, c'est-à-dire aussi bien en association avec un milieu neutre ou faiblement acide qu'avec un milieu alcalin.

Les expériences auxquelles on s'est livré jusqu'à présent n'ont pas permis de satisfaire aux exigences précitées. On a pu constater que certains matériaux présentent l'une ou l'autre des propriétés recherchées mais, en général, ils présentent un certain nombre d'inconvénients autres, tels que par exemple, porosité élevée (ce qui est en fait le cas du carbone) qui en rendent l'emploi sans intérêt pratique réel.

Il est surprenant et absolument inattendu que la composition selon l'invention et les électrodes qui sont formées à partir de celle-ci conduisent à une densité de courant par unité de surface au moins égale et même souvent largement supérieure à celle à laquelle conduit le platine ou l'argent. C'est là un résultat de grand intérêt. En effet, le prix de revient d'une telle composition, et donc des électrodes qui sont formées à partir de celle-ci, est nettement plus faible que celui du platine ou même de l'argent et l'on dispose donc d'un matériau qui peut avantageusement se substituer au platine et à l'argent

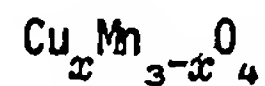
et qui conduit à des résultats au moins équivalents, et même quelquefois très nettement supérieurs, à ceux auxquels conduit l'argent ou le platine.

Il est en outre surprenant, et absolument inattendu, de pouvoir mettre en oeuvre les électrodes formées de la composition selon l'invention aussi bien en milieu neutre ou légèrement acide qu'en milieu alcalin, ce qui est encore un autre avantage de la composition selon l'invention.

En fait, la composition selon l'invention contient un oxyde mixte de manganèse et d'au moins un autre métal.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ou les autres métaux appartiennent au groupe formé par le cuivre, le nickel et l'argent.

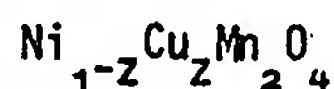
Lorsque le métal associé au manganèse dans la composition selon l'invention est le cuivre, cette composition peut être représentée par la formule générale:



où:  $1 \leq x \leq 1,8$  et, de préférence,  $1 \leq x \leq 1,5$ .

Selon une forme d'exécution de l'invention,  $x$  est égal à : 1; 1,1; 1,2; ou 1,4.

Le métal associé au manganèse peut également être du nickel, éventuellement en partie substitué par du cuivre, auquel cas la composition selon l'invention peut être représentée par la formule générale:



où:  $0 \leq z < 1$  et, de préférence,  $0 \leq z \leq 0,70$ .

Selon une autre forme d'exécution de l'invention,  $z$  est égal à 0; 0,25; 0,50; 0,60.

Dans une autre composition entrant dans le cadre de l'invention, c'est l'argent qui est associé au manganèse; dans ce cas, la composition présente la formule générale:



Selon une forme d'exécution, la composition contenant un oxyde mixte de manganèse et d'au moins un autre métal selon l'invention est associée à 12 à 16% de graphite environ.

La présente invention a également pour objet les électrodes préparées à partir de ces compositions, éventuellement en association avec du graphite.

Les oxydes peuvent, en effet, être employés tels quels pour la constitution d'électrodes ou, le cas échéant, être associés à du graphite.

De préférence, on associe à ladite composition du graphite dans une proportion de 12 à 16% environ et, plus particulièrement, de l'ordre de 14%.

L'expérience montre que l'on obtient ainsi, dans certains cas, des densités de courant encore plus élevées.

L'invention a encore pour objet les procédés de préparation de ces compositions ainsi que les procédés de fabrication des électrodes formées à partir de ces compositions.

La plupart des procédés mis en oeuvre par l'homme de l'art dans des techniques similaires peuvent être employés dans le cadre de la présente invention pour la préparation des compositions précitées. Ainsi, on peut notamment employer la méthode dite de coprécipitation des hydroxydes, la méthode dite de mélange des oxydes ou la méthode dite de mélange des nitrates fondus. Toutes ces méthodes comprennent une première phase dite de préparation d'un mélange solide et une phase dite de traitement du mélange solide comprenant des phases ultérieures de broyage, pastillage, chauffage ou recuit à une température de l'ordre de 550 à 950°C, ces phases pouvant être répétées dans des conditions identiques ou légèrement modifiées.

La phase dite de préparation du mélange solide varie selon la méthode mise en oeuvre. Dans le cas de la méthode de coprécipitation des hydroxydes, on provoque la coprécipitation des hydroxydes par addition de NaOH en excès à des solutions de sulfates hydratés des métaux entrant dans la composition ( $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{AgNO}_3, x\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ) employés dans les proportions convenables; le mélange des coprécipités est lavé puis séché et soumis à une ou plusieurs phases ultérieures de broyage, pastillage et recuit.

Dans le cas de la méthode de mélange des oxydes, la première phase consiste à partir d'un mélange des oxydes convenables résultant de la décomposition thermique des nitrates, mélange qui est alors soumis à une ou plusieurs phases ultérieures de broyage, pastillage et recuit précitées.

Dans le cas de la méthode dite de mélange des nitrates fondus, on part d'un mélange des nitrates convenables, à l'état fondu (à une température de l'ordre, 100°C environ), que l'on porte à 260°C environ pour éliminer  $\text{NO}_2$ . Le mélange produit est alors soumis aux phases de broyage, pastillage et recuit précitées.

On a constaté, de façon surprenante, que, dans certains cas, la méthode de coprécipitation des hydroxydes conduit à une densité de courant par unité de surface supérieure.

Les électrodes sont en général préparées à partir des compositions précitées à l'aide des techniques de compression et frittage conventionnelles.

Il est bien entendu que les procédés de préparation des dites compositions donnés ci-dessus ainsi que le procédé de fabrication des électrodes ainsi mentionné ne sont décrits qu'à titre d'exemples nullement limitatifs, bien d'autres procédés, également accessibles à l'homme de l'art, pourraient être avantageusement employés.

D'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et des exemples, donnés à titre non limitatif, de modes de préparation des oxydes mixtes selon l'invention.

Les Exemples 1 à 11 se rapportent à la préparation de la composition selon l'invention.

#### EXEMPLE 1 à 4

Cet exemple concerne la préparation de pastilles de  $\text{CuMn}_{x-1}\text{O}_4$  pour diverses valeurs de  $x$ , à savoir  $x = 1; 1,1; 1,2; 1,4$ , respectivement.

On prépare ces produits par coprécipitation des hydroxydes mixtes de manganèse et de cuivre à l'aide d'une addition lente de NaOH en excès dans une solution de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (MERCK p.a.) contenant respectivement :

pour  $x = 1,1$  : 32,11 g/l de  $\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 27,46 g/l de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$x = 1,2$  : 30,42 g/l de  $\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 29,96 g/l de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

$x = 1,3$  : 27,04 g/l de  $\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 34,96 g/l de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Le mélange des hydroxydes, sous formes de précipités, est filtré, lavé avec de l'eau distillée bouillante, séché à 120°C pendant 24 heures, puis broyé. Ces poudres sont pressées à 25 tonnes sous forme de pastilles, chauffées pendant 24 heures dans l'air aux différentes températures indiquées ci-dessous, puis trempées dans l'air.

Exemple	Produits	Température de recuit (°C)
1	$\text{CuMn}_2\text{O}_4$	910
2	$\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$	790
3	$\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$	730
4	$\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	590

Ensuite, ces pastilles sont broyées, les poudres obtenues sont pastillées à 25 tonnes, puis 40 tonnes, et chauffées pendant 48 heures aux températures indiquées dans le tableau ci-dessus.

On contrôle les poudres ainsi obtenues par diffraction RX à l'aide d'un diffractomètre Philips. La comparaison avec les tables ASTM (réf.: 11.400) montre que les produits  $\text{Cu}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$  et  $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$  présentent une phase pure du type spinelle, tandis que le produit  $\text{Cu}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$  présente quelques traces de  $\text{CuO}$ . Par contre,  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  présente toujours un mélange des phases spinelle cubique et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

## EXEMPLES 5 à 8

• Cet exemple vise la préparation de pastilles de  $\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{Mn}_2\text{O}_4$  avec diverses valeurs de  $z$ , à savoir  $z = 0$ ; 0,25; 0,5; 0,6 respectivement.

On opère selon la méthode décrite dans les Exemples 1 à 4 en employant tout-  
5 tefois  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que l'on substitue totalement (cas où  $z = 0$ , Exemple 5)  
ou en partie (en proportions convenables) à  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , la température de  
recuit étant fixée à  $800^\circ\text{C}$ , dans tous les cas:

10	Exemple	Produit
	5	$\text{NiMn}_2\text{O}_4$
	6	$\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Mn}_2\text{O}_4$
	7	$\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$
	8	$\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}\text{Mn}_2\text{O}_4$

## EXEMPLE 9

• Dans cet exemple, on décrit un mode de préparation de pastilles de  $\text{AgMn}_2\text{O}_4$ .

15 On opère selon la méthode décrite pour les Exemples 1 à 4 en employant tout-  
tefois  $\text{AgNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  au lieu de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , le premier recuit étant effectué à  
 $600^\circ\text{C}$  durant 24h et le second recuit étant effectué à  $900^\circ\text{C}$  durant 72 heures.

## EXEMPLE 10

20 • Dans cet exemple, on décrit la préparation de pastilles de  $\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
par la méthode de mélange des oxydes.

On part d'un mélange d'oxydes de nickel, de cuivre et de manganèse résultant  
de la décomposition thermique des nitrates correspondants; on part des nitrates  
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  que l'on emploie dans les propor-  
tions convenables suivantes: 22,25g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 6,04g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
25 et 50,20g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et la décomposition thermique se produit par maintien  
du mélange de nitrate à une température de  $180^\circ\text{C}$  environ durant 10h. Le mélange  
obtenu subit alors un broyage, un pastillage par mise sous pression de 25 tonnes,  
puis un chauffage ou recuit à  $800^\circ\text{C}$ , durant 48 heures.

## EXEMPLE 11

30 • Dans cet exemple, on décrit la préparation de pastilles de  $\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Mn}_2\text{O}_4$   
par la méthode de mélange des nitrates fondus.

On part d'un mélange des nitrates de nickel, cuivre et manganèse  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , à l'état fondu, que l'on emploie dans les pro-  
portions convenables suivantes: 22,25g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 6,04g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
35 et 50,20g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Le mélange fondu est porté, sous agitation, à  $260^\circ\text{C}$ ,  
température à laquelle se produit une décomposition qui permet d'éliminer  $\text{NO}_2$ .  
Le mélange obtenu est alors soumis à un broyage, mis sous forme de pastilles  
sous des pressions de l'ordre de 25 tonnes, puis subit un chauffage ou recuit  
à  $800^\circ\text{C}$  durant 48 heures.

40 Les compositions dont la préparation est décrite dans les Exemples 1 à 11  
sont employées pour former des électrodes.



Les Exemples 12 à 22 se rapportent à la préparation d'électrodes obtenues à partir de la composition pure.

Les Exemples 23 à 28 se rapportent à la préparation d'électrodes identiques contenant outre la composition employée, du graphite.

#### 5 EXEMPLE 12 à 22

A partir des compositions préparées selon les méthodes décrites dans les Exemples 1 à 11, on réalise des électrodes par compaction de la composition considérée sous une pression de l'ordre de 40 heures, puis par frittage à une température de l'ordre de 800°C durant 24 heures.

0 La surface de l'électrode qui a la forme d'un disque est tout d'abord polie sur un disque de carborundum (disque vendu sous la référence 800 par ESCIL).

#### EXEMPLE 23 à 28

A partir de la composition préparée selon la méthode décrite pour l'Exemple 4 et pour l'Exemple 6, on prépare des électrodes par compaction de la composition considérée avec les proportions respectives suivantes de graphite:

Exemple	Composition	Graphite proportion, %
23	$\text{Cu}_{0,25}\text{Ni}_{0,75}\text{Mn}_2\text{O}_4$	0
24	<i>idem</i>	14
25	<i>idem</i>	50
26	$\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	10
27	<i>idem</i>	14
28	<i>idem</i>	20

Les électrodes sont utilisées dans un montage comportant trois électrodes ET, ou électrode de travail constituée de la composition selon l'invention, ER, électrode de référence, en calomel saturé, et CE, contre-électrode ou électrode auxiliaire en platine, ces électrodes plongeant dans une solution dans laquelle on fait barboter de l'oxygène ou de l'azote.

Les résultats indiqués ci-après ont été obtenus à l'aide d'un tel montage dans lequel on utilise une électrode de travail ET réalisée en une composition selon les Exemples 1, 2, 3 et 4 ci-dessus, d'oxyde mixte manganèse-cuivre, de formule  $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ , pour diverses valeurs de  $x$ :  $x=1$ ; 1,1; 1,2; 1,4. L'électrode auxiliaire CE est une électrode de platine; il s'agit ici d'électrodes tournantes (rotation 3000 t/mn); avec des électrodes normales, on obtiendrait un courant un peu plus faible.

Les électrodes ET utilisées sont des disques de 5 mm de diamètre et de 5,3 mm d'épaisseur pour  $x = 1,4$ ; 3,6 mm pour  $x = 1,2$  et 4,1 mm pour  $x = 1,1$ .  
L'électrolyte support peut être  $K_2SO_4$  0,5M,  $K_2SO_4$  0,5M + KOH 0,01M ou 0,001M aux pH 6,6; 12 et 10,9, respectivement.

5 On emploie, à titre nullement limitatif dans les exemples ci-dessous, une solution de  $K_2SO_4$ , 0,5M à un pH de 6,6.

Des pressions partielles d'oxygène inférieures à 1 atm sont obtenues par barbotage de mélange gazeux d' $O_2$  et  $N_2$  en proportions variables.

10 Le Tableau I suivant indique les densités de courant ( $mA/cm^2$ ) mesurées à -400 mV/ECS dans une solution de  $K_2SO_4$  0,5M, soit un pH de 6,6 (légèrement acide), pour les électrodes des Exemples 12 à 15 (obtenues à partir des compositions des Exemples 1 à 4).

Dans les mêmes conditions, pour une pression d' $O_2$  de 1 atm la densité de courant mesurée sur électrode de platine est de 2,6  $mA/cm^2$ .

15

- TABLEAU I -

composition de l'ex.	Composition	Densités de courant (i) ( $mA/cm^2$ )		Electrode de l'Exemple
	$Cu_xO_{3-x}O_4$	sous $N_2$	sous $O_2$	
20 1	$x = 1$	0,12	1,79	12
2	1,1	0,10	1,46	13
3	1,2	0,05	1,90	14
4	1,4	0,03	2,80	15

25

On obtient donc des résultats sensiblement comparables à ceux obtenus avec une électrode de platine quand on utilise des électrodes selon l'invention, constituées uniquement d'un oxyde mixte.

30 Si, par contre, la composition de l'électrode contient en outre 14% de graphite, les densités de courant obtenues sont pratiquement quatre fois plus grandes. Cette addition de graphite est donc particulièrement avantageuse.

Composition	Densités de courant ( $mA/cm^2$ )		Electrode de l'Exemple
	sous $N_2$	sous $O_2$	
$Cu_{1,4}Mn_{1,6}O_4$	0,03	2,80	15
86% de $Cu_{1,4}Mn_{1,6}O_4$ et 14% de graphite	0,15	10,25	27

35



Dans le Tableau II qui suit, sont consignés les résultats obtenus, dans les mêmes conditions, avec une électrode de travail réalisée, soit en un oxyde mixte nickel-cuivre-manganèse, de formule  $Ni_{1-x}Cu_xMnO_4$  pour  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,6$ , associé à 14% de graphite, soit en  $AgMn_2O_4$ .

5

- TABLEAU II -

composition de l'ex.	Composition		Densité de courant		Electrode de l'Exemple
	Ni	Cu Mn O	sous N <sub>2</sub>	sous O <sub>2</sub>	
	1- <i>x</i>	<i>x</i> 2 4			
10	5	14% $n = 0$	0,15	4,3	16
	6	$= 0,25$		7,25	17
	7	$= 0,5$		7,70	18
	8	$= 0,6$		8,20	19
15	9	AgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,15	4	20

On notera que pour le premier oxyde, les densités de courant mesurées sont de trois à quatre fois plus grandes que celles obtenues avec le platine; elles sont environ deux fois plus grandes pour le second oxyde.

20

L'expérience montre, en outre, que l'augmentation de la pression d'oxygène, donc de la concentration d'oxygène dissous, se traduit par une augmentation de la densité de courant.

Le Tableau III ci-dessous permet de constater que la méthode de préparation de la composition par coprécipitation des hydroxydes conduit à un léger avantage pour ce qui concerne la densité de courant par unité de surface.

25

- TABLEAU III -

Composition de l'Exemple	pour mV/ECS = -100 i en mA/cm <sup>2</sup>	pour mV/ECS = -200 i en mA/cm <sup>2</sup>	pour mV/ECS = -400 i en mA/cm <sup>2</sup>
6	1,82	3,90	>7
10	1,10	2,32	5,25
11	1,14	2,44	5,40

35

Le Tableau IV ci-après contient des résultats de la détermination de la variation de  $i$  (mA/cm<sup>2</sup>) mesuré au potentiel de -400 mV/ECS en fonction du pourcentage de graphite ajouté.

- TABLEAU IV -

Electrode de l'Exemple	Graphite		Densité de courant mA/cm <sup>2</sup>
5	23	0	2,9
	24	14	10,3
	25	50	3,0
			$x = 1,4$
10	26	10	3,0
	27	14	7,3
	28	20	1,2
			$z = 0,25$

- TABLEAU V -

mV/ECS	-400	-350	-300	-250	-200	-150
pH=6,6 (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1/2 M)	2,790	2,340	2,010	1,640	1,340	1,080
pH=10,9 (KOH 10 <sup>-3</sup> M/K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1/2 M)	2,600	2,150	1,770	1,445	1,080	0,775
pH=12 (KOH 10 <sup>-2</sup> M/K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1/2 M)	2,200	1,775	1,440	1,150	0,910	0,665

L'influence du pH a été également étudiée. Dans le cas d'une électrode (sans graphite) Cu<sub>1,4</sub>Mn<sub>0,6</sub>O<sub>4</sub>, pour une tension de -400 mV/ECS et pour des pH de 12; 10,9; 6,6 (correspondants aux solutions précédemment indiquées), on relève respectivement des densités de courant de 2,2; 2,60; 2,79 mA/cm<sup>2</sup>. Le Tableau V ci-dessus contient les résultats ainsi obtenus.

On constate donc que ces électrodes peuvent fonctionner non seulement en milieu fortement alcalin, mais aussi, et mieux, en milieu moins alcalin ou légèrement acide.

La nature des cations des sels de fond et leur concentration ont également une action sur les courants de réduction, comme le montrent les Tableaux VI et VII ci-après.

- TABLEAU VI -

- Nature des cations de sels de fond -

Produit + 14% graphite (produit = $\text{Cu}_{1,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ ) $i(\text{mA/cm})$ mesurée à -400 mV/ECS	Sels de fond utilisés
10,25 mA/cm <sup>2</sup>	$\text{K}_2\text{SO}_4$ 0,5 M
12,05	KI 0,5 M
13,1	KBr 0,5 M
14,3	KCl 0,5 M

- TABLEAU VII -

- Concentration des cations de sels de fond -

$i(\text{mA/cm}^2)$ mesurée à -400 mV/ECS	Concentration de KCl
13,6	1 M
14,3	0,5 M
14,8	0,25M

Bien entendu, La présente invention n'est nullement limitée aux exemples et modes de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

## REVENDEICATIONS

1.- A titre de produit industriel nouveau convenant à des applications électrochimiques, composition contenant un oxyde mixte de manganèse et d'au moins un autre métal.

5 2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que cet autre métal est choisi dans le groupe comprenant le cuivre, le nickel et l'argent.

3.- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle présente la formule:

10 
$$\text{Cu}_x \text{Mn}_{3-x} \text{O}_4$$
  
dans laquelle  $1 \leq x \leq 1,8$ .

4.- Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que:  $x$  est compris entre 1 et 1,5 environ.

5.- Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que:  
15  $x$  a l'une des valeurs 1; 1,1; 1,2; 1,4.

6.- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle présente la formule:

$$\text{Ni}_{1-z} \text{Cu}_z \text{Mn}_2 \text{O}_4$$
  
dans laquelle  $z$  est nul ou inférieur à 1.

20 7.- Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que  $0 \leq z \leq 0,70$ .

8.- Composition selon la revendication 7, dans laquelle:  $z$  a l'une des valeurs 0; 0,25; 0,5; 0,6.

9.- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle  
25 présente la formule:  $\text{AgMn}_2\text{O}_4$ .

10.- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, du graphite dans une proportion en poids comprise entre 12 et 16% environ.

11.- Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la  
30 teneur en graphite est de 14% en poids.

12.- Procédé de préparation de ladite composition, caractérisé en ce que l'on coprécipite les hydroxydes mixtes du manganèse et du ou des autres métaux employés à l'aide d'une addition lente de NaOH en excès dans des solutions de

sulfates hydratés desdits métaux, employés en proportions convenables puis après purification, séchage et broyage de la masse obtenue la soumet à un ou plusieurs recuits, après compaction, à une température comprise entre 550 et 950°C durant 24 à 72 heures.

5 13.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que cet autre métal est choisi dans le groupe comprenant le cuivre, le nickel et l'argent.

14.- Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que l'on emploie  $\text{CuSO}_4$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  dans les proportions convenables pour que dans la formule:

10 
$$\text{Cu}_x \text{Mn}_{3-x} \text{O}_4,$$
  
 $x$  soit compris entre 1 et 1,8, de préférence entre 1 et 1,5 environ.

15.- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que:  
 $x$  est de préférence égal à 1; 1,1; 1,2 ou 1,4.

16.- Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que l'on  
 15 emploie  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et, éventuellement,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dans les proportions convenables pour que dans la formule:

$$\text{Cu}_z \text{Ni}_{1-z} \text{Mn}_2 \text{O}_4$$
  
 $z$  soit compris entre 0 et 1, et de préférence  $0 \leq z \leq 0,70$ .

17.- Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que:  
 20  $z$  est égal à 0, 0,25, 0,5 ou 0,6.

18.- Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que l'on emploie  $\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans les proportions convenables pour que l'on obtienne  $\text{AgMn}_2\text{O}_4$ .

19.- Electrode pour applications électrochimiques, caractérisée en ce  
 25 qu'elle est constituée de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, éventuellement en association avec 12 à 16%, et de préférence environ 14% en poids de graphite